

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVII

1975

№ 11

УДК 541.64:547 (538.141+315.2):532.72:546.22

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИИ И РАСТВОРИМОСТИ СЕРЫ В БЛОК-СОПОЛИМЕРАХ БУТАДИЕНА СО СТИРОЛОМ

*Б. С. Гришин, И. А. Туторский, Э. Г. Бойкачева,
Г. В. Кочеткова*

Для изучения структуры блок-сополимеров (БС) исследовали диффузию и растворимость серы в БС бутадиена со стиролом различного состава в интервале температур 65–110°. Установлена зависимость коэффициента диффузии и равновесной растворимости серы в БС от состава. Показано, что сера селективно растворяется в эластичной фазе БС. Установлено, что плавление ПС фазы в БС приводит к скачкообразному увеличению диффузии серы.

Триблок-сополимеры (БС) винильных и диеновых мономеров вследствие несовместимости блоков ПС и полидиена являются микрогетерогенными системами, в которых стеклообразные домены ПС-блоков диспергированы в полидиеновой среде [1–4]. Специфическая структура БС, связанная с процессами микрофазного разделения, обусловливает их специфические свойства. Наряду с практическим применением блок-сополимеры служат удобной моделью для высокодисперсной наполненной полимерной системы. Диффузия и растворение низкомолекулярных веществ (НМВ) в гетерогенных полимерных системах могут протекать весьма сложно и зависят от целого ряда факторов (природы и соотношения компонентов, размера и формы частиц дисперсной фазы, характера взаимодействия на границе раздела фаз) [5]. Изучение диффузии и растворимости НМВ и БС представляет интерес не только в связи с анализом их микрофазной структуры, но может быть полезным и при исследовании влияния наполнителя на структуру и свойства полимера. В данной работе исследовали диффузию и растворимость кристаллической серы в БС бутадиена со стиролом в широком температурном интервале с целью изучения их структуры.

Исследовали БС бутадиена со стиролом различного состава и молекулярной массы. Моделью бутадиеновой фазы БС служили полибутадиены (СКДЛ), идентичные по микроструктуре и молекулярной массе диеновой части БС. Параметры молекулярной структуры исследованных полимеров приведены в таблице. Полимеры очищали экстракцией ацетоном, серу – перекристаллизацией. Пластины полимеров получали из 5%-ных растворов в бензоле медленным испарением растворителя на целлофановой подложке при комнатной температуре. Параметры диффузии и растворимости серы в полимерах определяли по данным концентрационной зависимости скорости растворения сферических гранул серы в полимерах [7, 8], кинетика растворения которых описывается уравнением [8]

$$t_{0,9}^{0,5} = 0,2822 R_0 / D^{0,5} (1,451 / (\gamma c_0 - c_\infty) - 1,261), \quad (1)$$

где $t_{0,9}$ – время, за которое гранула исходного радиуса R_0 растворится на 10%; D – коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{сек}$; c_0 – равновесная растворимость серы в полимере, $\text{г}/\text{см}^3$; c_∞ – исходная концентрация серы в полимере, $\text{г}/\text{см}^3$.

В каждом опыте одновременно снимали кинетику растворения 4–5 гранул серы различного размера и определяли время ($t_{0,9}$), за которое сферическая частица приведенного размера ($R_0=0,025 \text{ см}$) растворится на 10%. Значение $t_{0,9}^{-1}$ принимали за константу скорости растворения серы в данном полимере при данной температуре.

Параметры молекулярной структуры ДСТ и СКДЛ

Полимер	Содержание стирола, %	$\bar{M}_v \cdot 10^{-5}$	$\rho, \text{г/см}^3$	Микроструктура, %		
				цик-1,4	транс-1,4	1,2-звенья
ДСТ-25	27,2	0,69	—	39,6	49,0	11,4
ДСТ-30	31,6	1,0	0,940	40,2	48,7	11,1
ДСТ-40	38,0	1,86	0,948	43,2	45,7	11,0
ДСТ-50	48,0	0,66	0,971	47,0	43,2	9,8
СКДЛ	—	1,22	0,905	44,0	46,0	10,0

Приложение. Содержание стирола определяли методом УФ-спектроскопии; вязкость по методике [6]; плотность — методом гидростатического взвешивания; микроструктуру — методом ИК-спектроскопии.

Ошибка определения $\pm 5\%$. По измеренным значениям скорости растворения серы в полимерах при двух значениях c_∞ (одно из которых $c_\infty=0$) и уравнению (1) рассчитывали D и c_0 в интервале температур $65-110^\circ$. Концентрационную зависимость скорости растворения серы в ДСТ-30 и ДСТ-50 измеряли при $65-90^\circ$, в СКДЛ и ДСТ-40 — при $65-110^\circ$. Температурные зависимости скорости растворения, коэффициентов диффузии и значений равновесной растворимости серы в БС и СКДЛ при-

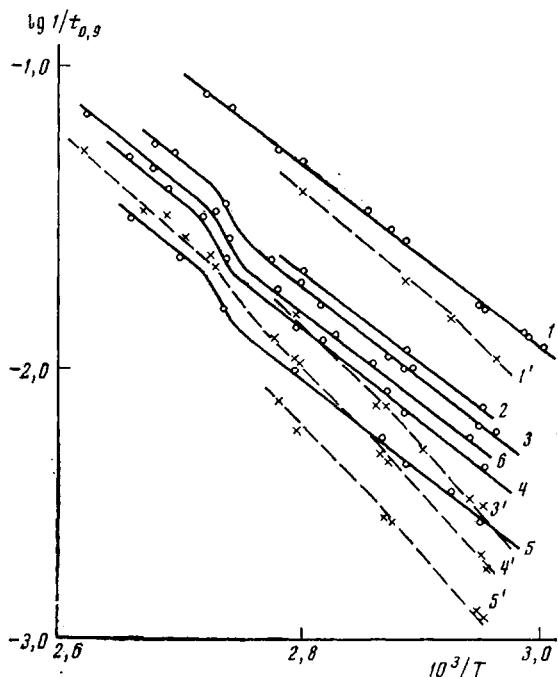


Рис. 1. Температурная зависимость скорости растворения серы в СКДЛ (1, 1'); ДСТ-25 (2); ДСТ-30 (3, 3'); ДСТ-40 (4, 4'); ДСТ-50 (5, 5') при концентрации серы $c_\infty, \%$: 1—5 — 0; 1' — 0,8; 3'—5' — 1; 6 — ДСТ-40 (35 мин, 100°)

ведены на рис. 1 и 2. Изменение молекулярного веса СКДЛ ($2 \cdot 10^4-2 \cdot 10^5$) в пределах изменения молекулярных весов ПБ фазы БС не приводит к изменению параметров диффузии и растворимости серы (рис. 1). Проводили электронно-микроскопическое исследование структуры ультратонких пленок ДСТ-30, полученных микротомированием с последующим контрастированием образца парами четырехокиси осмия (рис. 3) *.

Закономерности диффузии и растворимости низкомолекулярных веществ в БС, как и в двухфазных системах, будут определяться их рас-

* Авторы выражают благодарность А. Н. Каменскому за электронно-микроскопическое исследование образцов ДСТ-30.

творимостью и диффузией в отдельных фазах сополимера. Исследование кинетики растворения серы в БС различного состава показало, что процессы диффузии и растворения серы в БС подчиняются основным закономерностям процесса растворения серы в гомополимерах [7, 8]. Растворение серы в полибутадиенах и исследованных БС протекает приблизительно с одинаковыми значениями кажущейся энергии активации растворения ($E_p \approx 14,4 - 14,0$ ккал/моль), теплотами растворения ($H \approx$

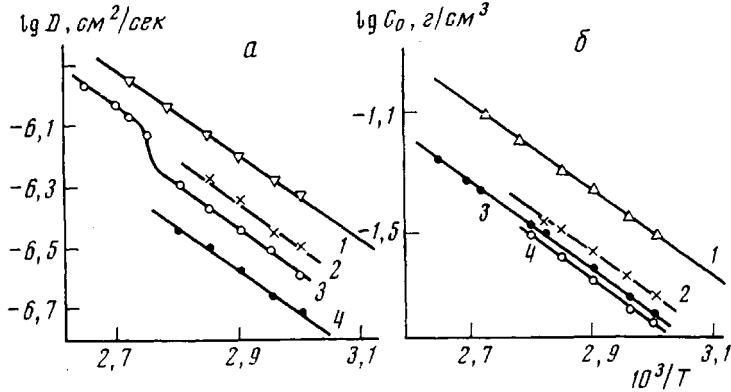


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента диффузии (а) и равновесной растворимости серы (б) в СКДЛ (1), DST-30 (2), DST-40 (3), DST-50 (4)

$\approx 6,7 - 6,9$ ккал/моль) и энергиями активации диффузии ($E_D \approx 6,3 - 6,4$ ккал/моль). Рост содержания ПС при переходе от DST-25 к DST-50 сопровождается падением скорости растворения серы в БС (рис. 4, а, кривая 1). Предполагая отсутствие статистически присоединенных звеньев стирола к бутадиену в БС и непроницаемость полистирольной фазы, равновесная растворимость серы в DST будет пропорциональна объемному содержанию ПБ

$$c_0 = \Phi_{\text{ПВ}} c_0_{\text{ПВ}} \quad (2)$$

Равенство значений E_p , H , E_D серы в СКДЛ и БС, а также совпадение рассчитанных по уравнению (2) значений равновесной растворимости серы в БС с экспериментальными данными (рис. 4, б) свидетельствуют о непроницаемости серы в полистирольную фазу DST и о полном разделении фаз в рассматриваемых сополимерах.

Таким образом, с точки зрения диффузии и растворимости исследуемые БС — гетерогенные полимерные системы, — в которых ПС домены, расположенные в массе ПБ, являются непроницаемой средой для молекул серы. Необходимость при диффузии серы в полибутадиеновой матрице блок-сополимера огибать непроницаемые частицы ПС приводит к удлинению путей переноса молекул в среде полимера и к снижению скорости диффузии серы (рис. 4, б). При этом с ростом содержания ПС ($\Phi_{\text{ПС}}$) при переходе от DST-30 к DST-50, коэффициент диффузии серы ($D_{\text{дст}}$) линейно уменьшается

$$D_{\text{дст}} \approx [1 - (\Phi_{\text{ПС}} + 0,11)] D_{\text{ПВ}} \quad (3)$$

В данной работе исследована скорость растворения серы в DST-30, -40 и -50 в температурном интервале, включающем T_c . ПС (атактический ПС с $M = (3-5) \cdot 10^3$ имеет $T_c \approx 92^\circ$). Из данных рис. 1 следует, что в области температуры стеклования ПС происходит скачкообразное увеличение скорости растворения серы. Причем относительное увеличение скорости растворения серы в исследованных БС в области T_c для ПС мало зависит от состава блок-сополимера. Для DST-40 из данных по концентрационной зависимости скорости растворения были определены D и c_0 для серы. Согласно полученным данным (рис. 2), скачкообразное возрастание

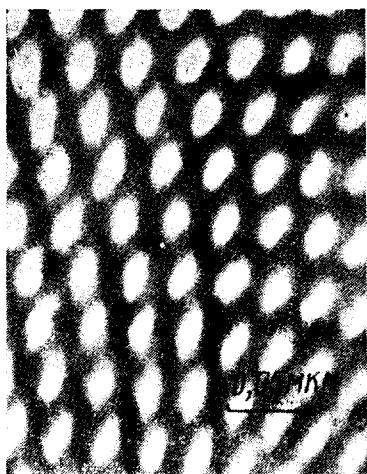


Рис. 3. Микрофотография образца ДСТ ($\times 82\,000$)

Приведенный характер температурных зависимостей $t_{0,9}$, D для серы в БС указывает, по-видимому, на существование межфазного поверхностного слоя в ДСТ, приводящего при $T < T_c$ для ПС к дополнительным диффузионным задержкам.

Взаимодействие на границе контакта ПС доменов с ПБ матрицей, приводящее к появлению межфазного слоя, имеет весьма сложный характер. Существует ряд точек зрения на происхождение переходного слоя на границе контакта фаз в блок-сополимерах. Согласно работам [9–11], появление межфазного слоя в ДСТ связано с замедлением релаксационных процессов в пограничных слоях ПБ в результате того, что контактирующая с ПБ и связанная с ним химическими связями поверхность ПС доменов ограничивает объем, доступный кинетическим единицам ПБ при их тепловом движении. Согласно другой точке зрения, появление промежуточного слоя на границе фаз ПС и ПБ в ДСТ объясняется, исходя из представлений о сегментальной растворимости на границе контакта несовместимых полимеров [12]. По этим представлениям переходный слой в ДСТ представляет собой статистическую смесь сегментов ПБ и ПС и определяется значением сегментальной растворимости полимеров на границе раздела фаз.

В ряде работ в блок-сополимерах обнаружены температурные переходы в промежуточной области между температурами стеклования ПС и ПБ (или полизопрена), очень чувствительные к способу приготовления образца. По мнению авторов, это указывает на образование переходного слоя на границе раздела фаз в БС. Причем этот переходный слой имеет неравновесную природу (в отличие от вышеразобранных моделей переходного слоя в БС) и обусловлен сегментами ПС, не полностью выделившимися из ПБ-фазы.

Рассмотрим полученные результаты с точки зрения вышеизложенных моделей переходного слоя в БС. Плавление ПС доменов, согласно первой модели, должно привести к уменьшению влияния поверхности ПС доменов на ограничение гибкости пограничных слоев ПБ, что в общем должно привести к увеличению скорости диффузии низкомолекулярных веществ в ДСТ. Это соответствует установленным в настоящей работе данным о скачкообразном росте значений $t_{0,9}$ и D для серы в ДСТ при T_c ПС. Если принять, что переходный слой в БС обусловлен процессами сегментальной растворения на границе контакта ПС и ПБ, то при T_c полистирола, по-видимому, размеры этого слоя не должны уменьшаться и, следователь-

скорости растворения серы в ДСТ-40 при 92° для ПС связано с ростом D при неизменном характере температурной зависимости равновесной растворимости. Плавление ПС доменов блок-сополимера при $T > T_c$ для полистирола не приводит к изменению температурных коэффициентов $t_{0,9}$, D и c_0 для серы в БС. При $T > T_c$ для ПС выполняется соотношение

$$D_{\text{ДСТ}} \approx (1 - \varphi_{\text{ПС}}) D_{\text{ПВ}}, \quad (4)$$

о чём свидетельствуют данные по скорости диффузии серы в ДСТ-40 при $T > T_c$ для ПС (рис. 4, в) и совпадение экспериментальной зависимости $t_{0,9}^{\text{ПГ}} = f(\varphi_{\text{ПС}})$ при $T > T_c$ для ПС (рис. 4, а, кривая 2) с расчетной, построенной в предположении выполнимости уравнений (2) и (4) (рис. 4, а, кривая 3).

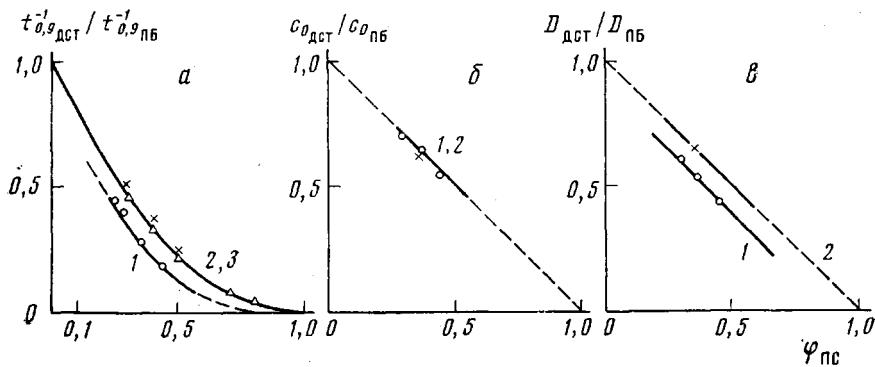


Рис. 4. Зависимость относительной скорости растворения (а), равновесной растворимости (б), коэффициента диффузии (в) серы в БС от объемного содержания ПС (φ_{ПС}): 1 – при $t < T_c$ ПС; 2 – при $t > T_c$ ПС; 3 – расчетные кривые

но, в рамках этой модели нельзя объяснить наблюдаемый экспериментально скачок D для серы в ДСТ при температуре стеклования ПС.

Известно, что отжиг пленок БС приводит к упорядочению форм доменов ПС и расположения в матрице [13]. Исследовали влияние отжига (100°, 35 мин.) пленок ДСТ-30, -40 и -50 на параметры диффузии и растворимости серы. Отжиг пленок ДСТ, полученных медленным испарением растворителя, незначительно влияет на скорость растворения серы и не устраивает скачкообразного увеличения скорости растворения серы в ДСТ при T_c полистирола (рис. 1), что свидетельствует о равновесной природе переходного слоя в ДСТ.

По относительному увеличению значения D для серы в ДСТ при T_c ПС можно оценить долю ПБ, находящегося в граничном слое $\Delta\phi$, предполагая, что объемная доля непроницаемой фазы в БС ϕ_n при $T < T_c$ полистирола представляет собой суммарную долю ПС (φ_{ПС}) с граничным слоем ПБ ($\Delta\phi$).

Для ДСТ-30, домены ПС в котором, согласно электронно-микроскопическим исследованиям (рис. 3), имеют форму, близкую к сферической, со средним радиусом $\mu \sim 122$ Å $\Delta\phi \approx 0.11$ (рис. 4, а, в). Эффективная толщина (Δr) граничного слоя ПБ в ДСТ-30, рассчитанная из соотношения $(\phi_{PC} + \Delta\phi)/\phi_{PC} \approx v_n/v_{PC} = (r + \Delta r)^3/r^3$ с использованием вышеприведенных данных, составляет ≈ 12 Å, что соответствует длине ~ 3 мономерных звеньев бутадиена.

Таким образом, в гетерогенных полимерных системах, содержащих частицы непроницаемого наполнителя, для которых характерно полное смачивание и слабое взаимодействие на границе раздела фаз (диффузия серы в исследованных ДСТ при $T > T_c$ ПС) коэффициент диффузии низкомолекулярных веществ не зависит от формы частиц дисперсного наполнителя, а определяется только содержанием наполнителя (уравнение (4)). Усиление взаимодействия полимер – наполнитель (применительно к исследованным системам усиление взаимодействия на границе раздела фаз связано со стеклованием ПС-фазы при $T < T_c$ ПС) приводит к кажущемуся возрастанию доли дисперсной фазы за счет снижения подвижности участков цепей полимера в граничных слоях, обусловливая дополнительные диффузионные задержки. В этом случае ограничивающее влияние поверхности дисперсного наполнителя распространяется в полимерную матрицу на глубину нескольких мономерных звеньев.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. B. Bradford, *Polymer Preprints*, **11**, 392, 1970.
 2. P. R. Lewis, C. Proce, *Polymer*, **12**, 268, 1971.
 3. J. F. Beecher, L. Marter, R. D. Brasford, S. L. Aggarwal, *J. Polymer Sci.*, **C26**, 117, 1969.
 4. R. J. Angela, R. M. Ikeda, M. L. Wallash, *Polymer*, **6**, 141, 1965.
 5. R. M. Barrer, *Diffusion in Polymers*, New York — London, 1968, ch. 6.
 6. А. Л. Изюмников, С. А. Аваков, В. Н. Оськин, И. А. Тугорский, Высокомолек. соед., **B18**, 740, 1971.
 7. Б. С. Гришин, И. А. Тугорский, Высокомолек. соед., **A16**, 130, 1974.
 8. Б. С. Гришин, Диссертация, 1973.
 9. D. J. Meier, *J. Phys. Chem.*, **71**, 1861, 1957.
 10. D. J. Meier, *J. Polymer Sci.*, **C26**, 81, 1969.
 11. D. J. Meier, *Polymer Preprints*, **11**, 400, 1970.
 12. В. Н. Оськин, Ю. Г. Яновский, А. Б. Малкин, В. Н. Кулезнев, В. С. Альтгацер, И. А. Тугорский, Высокомолек. соед., **A14**, 2120, 1972.
 13. H. Hoffman, G. Kampf, H. Kromer, G. Pumpus, *Multicomponent Polymer Systems*, Washington, 1971, p. 351.
-